

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211241

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B05D 5/04

B32B 27/00

B41J 2/01

D21H 19/40

(21)Application number : 11-012646

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 21.01.1999

(72)Inventor : TSUCHIYA MASARU
OBAYASHI KEIJI
TACHIBANA KIMIE

(54) MANUFACTURE OF COATING LIQUID FOR INK JET RECORDING PAPER, AND INK JET RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To apply a skin film with a high silica deposition quantity in a thin high wetting film thickness, and improve the cracks of a skin film in a manufactured recording paper by using water dispersive liquid containing vapor phase method silica and having specified pH.

SOLUTION: Coating liquid for an ink jet recording paper is manufactured by using water dispersive liquid of pH 1.0-4.5 containing vapor phase method silica. At this time, during manufacturing, it is preferable to be passed through a process of blending water dispersive liquid of pH 1.0-4.5 containing vapor phase method silica and a solution containing a cationic polymer. Therefore, when gaseous phase method silica is dispersed in water, agglomerates are prevented from being produced, and besides, thereby improving the cracks of completed recording paper.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-211241
(P2000-211241A)

(43)公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04	2 H 0 8 6
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	F 4 D 0 7 5
B 4 1 J 2/01		D 2 1 H 19/40	4 F 1 0 0
D 2 1 H 19/40		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 L 0 5 5
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 15 頁)			

(21)出願番号 特願平11-12646

(22)出願日 平成11年1月21日(1999.1.21)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 土屋 勝

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 大林 啓治

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 立花 喜美江

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用紙用塗布液の作製方法及びインクジェット記録用紙

(57)【要約】

【課題】 高シリカ付量の皮膜を薄い湿潤膜厚で塗布することが可能で、かつ作製した記録用紙の皮膜のひび割れが改善されたインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法及びインクジェット記録用紙の提供。

【解決手段】 気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液を用いることを特徴とするインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液を用いることを特徴とするインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法。

【請求項2】 請求項1に記載のインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法を用いて得られることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用紙用塗布液（以下、単に記録用紙用塗布液ともいう）及びインクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）に関し、特に、高シリカ付量の皮膜を薄い湿潤膜厚で塗布することが可能で、かつ作製した皮膜のひび割れが改善された空隙型インク吸収層を有するインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法及びインクジェット記録用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録は急速に画質が向上してきており、写真画質に迫りつつある。このような写真以上の画質をインクジェット記録で達成するために、記録用紙の面からも技術開発が進んでおり、高平滑性の支持体上に微小な空隙を有するインク吸収層を設けた記録用紙は、高インク吸収性や高乾燥性であることから最も写真画質に近いもののひとつになりつつある。

【0003】ところで、高平滑性支持体として一般的に用いられるのは、ポリエステルフィルムやポリオレフィンフィルム、あるいはポリオレフィンで被覆した紙支持体など、インクを吸収しない支持体である。このような非インク吸収性支持体にインク吸収性の空隙層を設けるに当たっては、十分な量のインクを吸収するに足る膜厚の空隙層を設ける必要がある。通常、こうした非インク吸収性支持体上に空隙層を塗布する場合、乾燥膜厚として30 μ m以上、好ましくは35 μ m以上の膜厚で塗布する。

【0004】空隙層を30 μ m以上支持体上に塗布する場合には、塗布液の湿潤膜厚として少なくとも100 μ m以上、通常130 μ m以上で塗布する。

【0005】このような厚い湿潤膜厚で水系塗布液を支持体上に塗布する場合の問題点として、乾燥に時間がかかること及び、膜面のひび割れを起こしやすいという欠点がある。膜面に著しいひび割れが存する記録用紙に画像形成すると高画質画像を得ることは難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の技術に鑑み、下記課題を解決すべく本発明者によって見いだされた。すなわち、高シリカ付量の皮膜を薄い湿潤膜厚で塗布することが可能で、かつ作製した記録用紙の皮膜のひび割れが改善されたインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法及びインクジェット記録用紙を提供する

ことにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

【0008】1. 気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液を用いることを特徴とするインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法。

【0009】2. 前記1に記載のインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法を用いて得られることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0010】また、本発明においては、本発明の効果をより顕著に奏することができるという観点において、

(1) 気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液とカチオン性ポリマー含有水溶液を混合する工程を経ることを特徴とするインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法が好ましい。これによって、気相法シリカを水に分散したときにだま状生成物が生ずるのを抑え、また、気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液とカチオン性ポリマー含有水溶液を混合したときに、だま状生成物が生ずるのを抑え、ひいてはできあがった記録用紙のひび割れをより改善するという効果を奏する。

【0011】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0012】本発明の気相法シリカはpH1.0～4.5の水分散液の状態と比較的安定であるが、pH1.0未満の低pHにおかれると比較的シリカ含有濃度の高い分散液は、粘度が増加して厚い皮膜を得ることが困難になる。また、4.5を越えるpHになるとシリカ粒子同士が凝集して粗大な粒子を形成し易くなり、このような液を含む塗布液で作製したインクジェット記録用紙はひび割れを起こしやすい。

【0013】従って、本発明の水分散液を用いてインクジェット記録用紙を作製することによって、十分な量のインクを受容できる空隙容量を得られる程度の高シリカ付量で、ひび割れが改良されたインクジェット記録用紙を得ることができる。

【0014】本発明の気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液とは、気相法シリカを分散してできあがった水分散液のpHが1.0～4.5であることをいうが、純水を酸などのpH調整剤によって適切なpH領域に調整してから気相法シリカを添加してもよいし、シリカを純水に添加してからpH調整してもよい。また、シリカ添加とpH調整を並行しておこなってもよい。

【0015】本発明の気相法シリカを含有する水分散液のpHを1.0～4.5に調整する酸としては、例えば無機酸等が挙げられ、具体的には、硝酸、塩酸、クエン酸、燐酸などの酸を用いるが、好ましくは硝酸を用いる。

【0016】pH調整に際しては液を攪拌しながら行う

のが好ましく、または気相法シリカを添加するに際しては液を分散しながら行うのが好ましい。

【0017】本発明の気相法シリカとは、二酸化珪素を主体とする合成珪素化合物である合成シリカの中で、四塩化珪素を水素及び酸素と共に燃焼して作るいわゆる乾式法又は気相法により合成される超微粒子シリカをいう。このような気相法シリカは高い空隙率が得られるという特徴を有する。

【0018】本発明の気相法シリカのうち一次粒子径が5～500nmのシリカ粉末であるものが好ましく、特に4～30nmの一次粒子径を有するものが本発明の効果であるひび割れ改良し高光沢性が得られるという点から好ましく、最も好ましくは4～10nmである。一次粒子の平均粒径が4～30nmである気相法シリカとしては例えば日本アエロジル社のアエロジルが市販されている。

【0019】上述した如く、本発明の気相法シリカを含有する水分散液（以下、単にシリカ分散液ともいう）は、含有する気相法シリカが一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。気相法シリカを水中に分散するには、吸引分散（例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサーなど）により比較的容易に分散することができる。

【0020】このようにして作製した本発明のシリカ水分散液を、次の工程、例えばカチオン性ポリマー含有水溶液と混合することが好ましい。

【0021】以下に（1）で示した本発明の好ましい態様について説明する。

【0022】気相法シリカ水分散液とカチオン性ポリマー含有水溶液を無造作に混合すると該シリカとカチオン性ポリマーが何らかの結合状態を形成して、凝集してだま状のものが発生し、これが要因となってインクジェット記録用紙にひび割れが生じる現象が起こることがある。本発明者らは、だま状のものをつくる原因を探るべく鋭意検討をかさねた結果、気相法シリカ水分散液とカチオン性ポリマー含有水溶液を混合する場合のpHの影響が大きいことを見出した。そこで気相法シリカ水分散液のpHを種々変化させてみたところ、pH1.0～4.5の場合に、高シリカ濃度の水分散液を作製することができ、これをカチオン性ポリマー含有水溶液と混合

してもだまをつくることなく、従って作製したインクジェット記録用紙のひび割れを最小限に抑えることができることを見いだした。

【0023】即ち、本発明の好ましい態様は、気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液をカチオン性ポリマー含有水溶液中に添加する工程を経ることを特徴とするインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法である。

【0024】添加操作の手順を説明するが、カチオン性ポリマーの量が少ない場合には、無機微粒子のアニオン成分が完全に被覆されずに残るために、無機微粒子のアニオン部分がカチオン性ポリマーのカチオン部分とイオン結合して粗大な粒子を形成しやすい。

【0025】従って、表面がアニオン性である無機微粒子のアニオン部分をカチオン性ポリマーのカチオン部分で徐々に置き換え最終的にカチオン部分を過剰にすることが好ましい。

【0026】また、カチオン性ポリマー含有水溶液中に、気相法シリカを徐々に添加する際には、液全体が常にカチオン性を維持することになるため、だまの発生が抑えられ比較的均質な分散液を得ることができる。

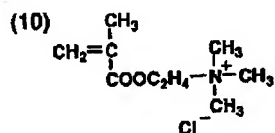
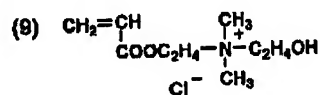
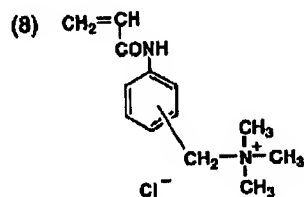
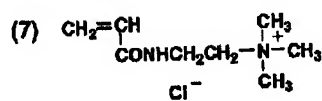
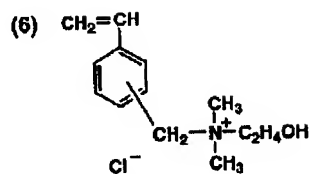
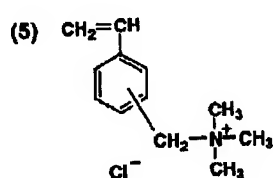
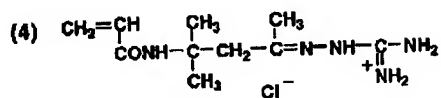
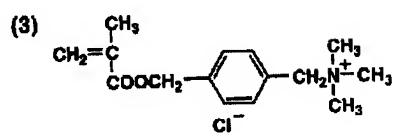
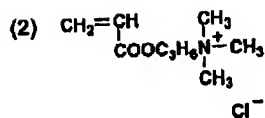
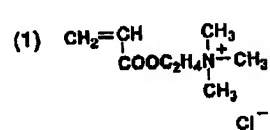
【0027】本発明に好ましく用いられるカチオン性ポリマーは公知のものの中から任意に選択して使用することができるが、好ましいものは、重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求められたポリエチレングリコール値に換算した値）が10万以下のものであるが、より凝集物の発生を抑えることができるという観点から、重量平均分子量が5万以下であると更に好ましく、染料の耐水性を保持するという観点から重量平均分子量2000以上のものが好ましい。

【0028】前記カチオン性ポリマーは好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単体重合体又は他の共重合し得る1又は2のモノマーとの共重合体である。

【0029】第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの具体例としては例えば以下のモノマーを挙げることができる。

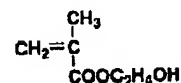
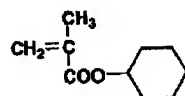
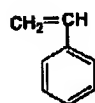
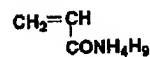
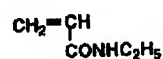
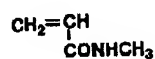
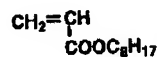
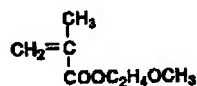
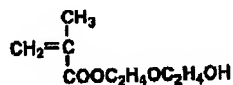
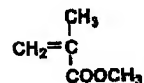
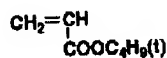
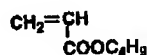
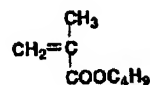
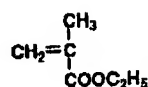
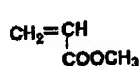
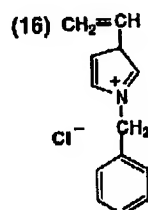
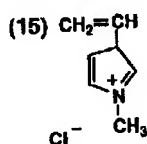
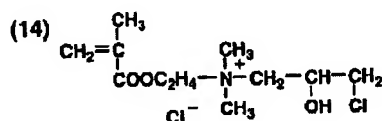
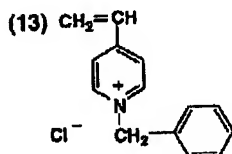
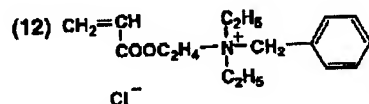
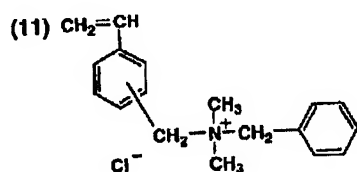
【0030】

【化1】



【0031】

【化2】



【0032】上記第4級アンモニウム塩基と共重合し得るモノマーは、例えば、エチレン性不飽和基を有する化合物であり、例えば以下の具体例を挙げることができる。

【0033】

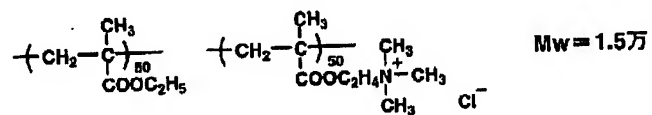
【化3】

【0034】次に本発明に好ましく用いられるカチオン性ポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

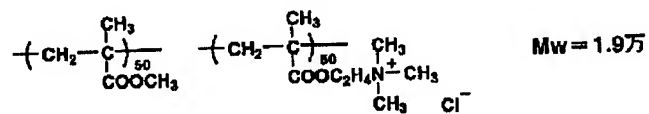
【0035】

【化4】

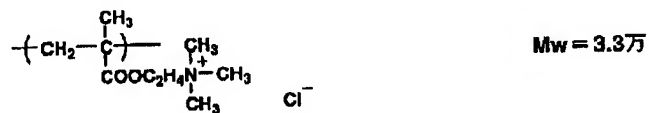
P-1



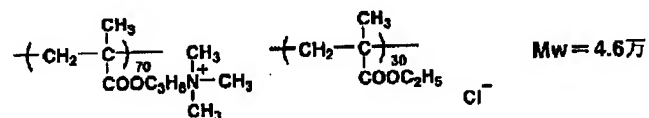
P-2



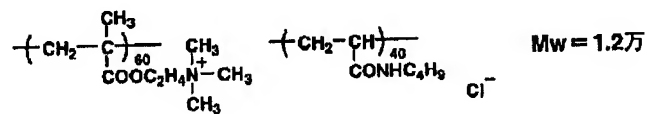
P-3



P-4



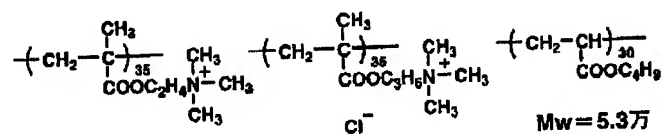
P-5



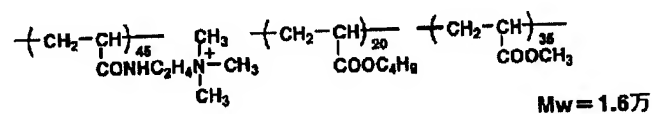
【0036】

【化5】

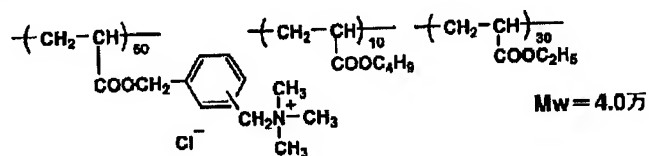
P-6



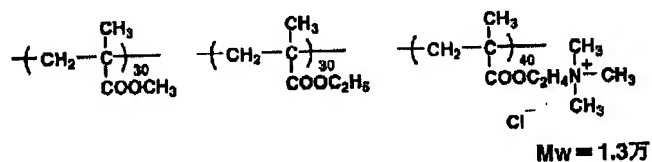
P-7



P-8



P-9



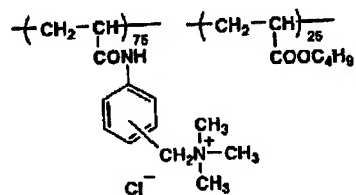
P-10



【0037】

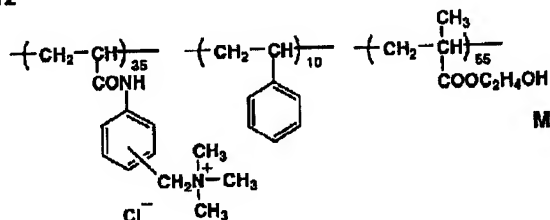
【化6】

P-11



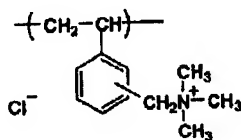
Mw = 4.2万

P-12



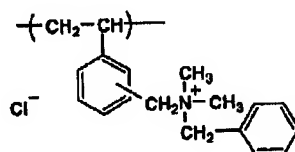
Mw = 1.6万

P-13



Mw = 0.9万

P-14

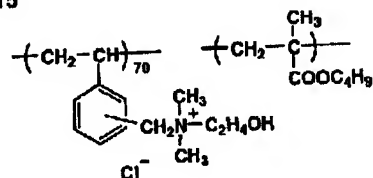


Mw = 0.9万

【0038】

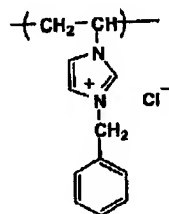
【化7】

P-15



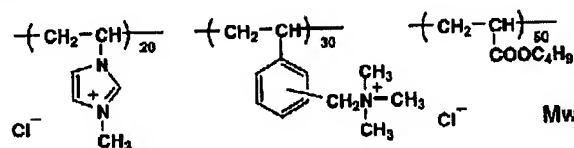
Mw = 3.2万

P-16



Mw = 5.0万

P-17



Mw = 2.4万

【0039】特に第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが共重合体である場合、カチオン性モノ

マーの比率は通常10モル%以上、好ましくは20モル%以上、特に好ましくは30モル%以上である。

【0040】第4級アンモニウム塩基を有するモノマーは単一でも2種類以上であってもよい。

【0041】上記第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーは第4級アンモニウム塩基部を含むモノマーに起因し水溶性が一般に高いが、共重合モノマーの組成や比率によっては水に十分に溶解しないことがあるが、水混和性有機溶媒と水との混合溶媒に溶解させることにより溶解し得るものであれば本発明に使用できる。

【0042】ここで水混和性有機溶媒とは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド等のアミド類など、水に対して通常10%以上溶解し得る有機溶媒をいう。この場合、有機溶媒の使用量は水の使用量以下であることが好ましい。

【0043】本発明の気相法シリカとカチオン性ポリマーの混合比率は、気相法シリカの粒径あるいはカチオン性ポリマーの種類や重合平均分子量で変わり得るが、気相法シリカの表面がカチオン性に置き換わってより安定化させるという観点から1:0.01~1:1であることが好ましい。

【0044】本発明の塗布液を用いてインクジェット記録用紙を作製する場合、本発明の気相法シリカ含有水分散液とカチオン性ポリマー含有水溶液を混合する工程に、引き続き、ほう酸塩水溶液を添加する工程を経るのが、強い空隙層を得ることができるという点において好ましい。

【0045】従って、本発明の他の好ましい態様としては、カチオン性ポリマー含有水溶液中に本発明の気相法シリカ含有水分散液を徐々に添加した後、添加終了前又は気相法シリカ含有水分散液と同時にほう酸塩が添加される。ここでほう酸塩とは、ほう酸及びその塩を意味し、ほう酸塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸及びその塩のことを示し、具体的には、例えば、オルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸及びそれらの塩等が挙げられる。

【0046】ほう酸塩は、単独の水溶液としても、また、2種以上を混合して使用してもよく、特に好ましいのはほう酸とほう砂の混合水溶液である。これは、ほう酸とほう砂を混合すると濃厚な水溶液をつくることができ、また、この場合pHを比較的自由にコントロールすることができる利点がある。

【0047】以上のようにして作製した、本発明の気相法シリカ含有水分散液、カチオン性ポリマー含有水溶液及びほう酸塩等を含む混合液は通常機械的な分散処理を行うが、この分散処理方法としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、ローミル分散機、

高压分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができ、だま状微粒子が形成されたような場合でも分散を効率的に行うという点から超音波分散機又は高压分散機が好ましく用いられる。

【0048】超音波分散機は通常は20~25kHzの超音波を照射することで固液界面にエネルギーを集中させることで分散するものであり非常に効率的に分散されるが、大量の分散液を調製する必要がある場合にはあまり適当ではない。

【0049】一方、高压分散機は3個または5個のピストンを持った高压ポンプの出口に、ねじまたは油圧によってその間隙を調整できるようになっている均質バルブを1個または2個備えられたものであり、高压ポンプにより送液された液媒体が均質バルブによりその流れが絞られて圧力がかかり、この均質バルブを通過される瞬間に微小なダマ物質が粉碎される。

【0050】この分散処理方法は連続的に多量の液を分散できるために、多量の液を製造する場合特に好ましい分散処理方法である。均質バルブに加えられる圧力は通常50~1000kg/cm²であり、分散は1回のパスで済ますことも多数回繰り返して行うことも出来る。

【0051】上記の分散処理方法は2種以上を併用することも可能である。

【0052】上記の分散液を調製する際には、各種の添加剤を添加して調製することが出来る。

【0053】例えば、ノニオン性またはカチオン性の各種の界面活性剤（アニオン性界面活性剤は凝集物を形成するために好ましくない）、消泡剤、ノニオン性の親水性ポリマー（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、各種の糖類、ゼラチン、アルラン等）、ノニオン性またはカチオン性のラテックス分散液、水混和性有機溶媒（酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、アセトンなど）、無機塩類、pH調整剤など、必要に応じて適宜使用することが出来る。

【0054】特に水混和性有機溶媒は、無機微粒子とカチオン性ポリマーを混合した際の微小なダマの形成が抑制されるために好ましい。そのような水混和性有機溶媒は分散液中に好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%使用される。

【0055】カチオン性分散液を調製する際のpHは無機微粒子の種類やカチオン性ポリマーの種類、各種の添加剤等により広範に変化し得るが、一般的にはpHが1~8であり、特に2~7が好ましい。

【0056】上記のようにして得られた分散液に、次に水溶性バインダーとしてのポリビニルアルコールが添加されるが、本発明においては低重合度ポリビニルアルコール水溶液と高重合度ポリビニルアルコール水溶液がこの順序で添加される。ここで言うポリビニルアルコール

には低重合度・高重合度共にカチオン変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0057】カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0058】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー(2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルジメチル(3-メタクリルアミド)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0059】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好ましくは0.2~5モル%である。

【0060】高重合度ポリビニルアルコールは平均重合度が1000~4000のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が2000以上、最も好ましくは3000以上のものをを用いた場合、得られる皮膜の脆弱性が良好であることから好ましい。また、この高重合度ポリビニルアルコールのケン化度は70~100%が好ましく、80~100%が特に好ましい。

【0061】低重合度ポリビニルアルコールは平均重合度が200~900が好ましく、このケン化度は高重合度のものと同様のものを使用できる。

【0062】無機微粒子のバインダーとしての作用は専ら高重合度のポリビニルアルコールがその役割を果たし、低重合度のポリビニルアルコールは高重合度のポリビニルアルコールを添加する際のギョロ状異物の抑制が主目的で用いられる。

【0063】従って、低重合度のポリビニルアルコールの高重合度のポリビニルアルコールに対する比率は重量比で通常0.001~0.2、好ましくは0.05~0.15である。

【0064】親水性バインダーとして、上記ポリビニルアルコール以外に、別の水溶性ポリマーを併用することが出来、例えばゼラチン(酸処理ゼラチンが好ましい)、ポリビニルピロリドン(平均分子量が約20万以上が好ましい)、プルラン、ポリエチレングリコール(平均分子量が10万以上が好ましい)、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、水溶性ポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらの親水性バインダーは、ポリビニルアルコールに対して通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下で用い

られる。

【0065】前記ポリビニルアルコールと無機微粒子の使用量の重量比は、通常1:3~1:10、好ましくは1:4~1:8である。

【0066】ポリビニルアルコール水溶液を前記分散液に添加する方法は、ポリビニルアルコール水溶液を分散液に攪拌しながら添加するのが好ましい。この場合の温度は通常30~50℃の範囲にするのが良い。30℃未満では塗布液の粘度が高く成りすぎて攪拌効率が低下して局部的に凝集物やダマが形成されやすい。

【0067】また、50℃を越えると塗布液が停滞中、増粘等の劣化を起こしやすい。

【0068】このようにして得られた塗布液はその後必要に応じて各種の添加剤を添加することが出来るが、これらの添加剤は上記水溶性ポリマーを添加する前に添加することもできる。

【0069】上記塗布液はその後、機械的な分散をすることなく支持体上に塗布することが好ましい。

【0070】このような塗布液を機械的に分散すると得られる塗布液は均一化されるが、ひび割れしやすい傾向がある。

【0071】ここでの機械的な分散とは前記した各種の分散機による分散を言い、通常の攪拌(通常1000rpm以下)程度ではこうした問題は生じない。

【0072】本発明のインクジェット記録用紙の空隙層および必要に応じて設けられるその他の層には、前記した以外に各種の添加剤を添加することが出来る。

【0073】例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス微粒子、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マツト剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0074】本発明のインクジェット記録用紙の空隙率量は通常20~40ml/m²であり、空隙層の空隙率

は通常0.5~0.8である。

【0075】上記、空隙層は2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらの空隙層の構成はお互いに同じであっても異なっても良い。

【0076】本発明のインクジェット記録用紙の支持体としては、従来インクジェット用記録用紙として公知の紙支持体、プラスチック支持体（透明支持体）、複合支持体など適宜使用できるが、より高い濃度で鮮明な画像を得るためには支持体中にインク液が浸透しない疎水性支持体を用いるのが好ましい。

【0077】透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルム等が挙げられ、中でもOPPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、約10~200 μ mが好ましい。透明支持体の空隙層側およびバック層側には公知の下引き層を設けることが、空隙層やバック層と支持体の接着性の観点から好ましい。

【0078】また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトベットの好ましい。

【0079】上記支持体と空隙層の接着強度を大きくする等の目的で、空隙層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0080】本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0081】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることが出来るが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよびまたはLDPの比率は10重量%以上、70重量%以下が好ましい。

【0082】上記パルプは不純物の少ない化学パルプ

（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0083】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0084】抄紙に使用するパルプの沬水度はCSFの規定で200~500ccが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の重量%と42メッシュ残分の重量%との和が30乃至70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の重量%は20重量%以下であることが好ましい。

【0085】原紙の坪量は30乃至250gが好ましく、特に50乃至200gが好ましい。原紙の厚さは40乃至250 μ mが好ましい。

【0086】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7乃至1.2g/m²（JIS-P-8118）が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20乃至200gが好ましい。

【0087】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0088】原紙のpHはJIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5~9であることが好ましい。

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0089】特にインク受容層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリエチレンに対して通常3~20重量%、好ましくは4~13重量%である。

【0090】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0091】原紙の表裏のポリエチレンの使用量はインク受容層やバック層を設けた後で低温および高温下でのカールを最適化するように選択されるが、通常インク受容層側のポリエチレン層が20~40 μ m、バック層側が10~30 μ mの範囲である。

【0092】更に上記ポリエチレンで被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

【0093】1. 引っ張り強さ: JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2~30kg、横方向が1乃至20kgであることが好ましい

2. 引き裂き強度はJIS-P-8116による規定方法で縦方向が10~200g、横方向が20乃至200gが好ましい

3. 圧縮弾性率 $\geq 10^3 \text{ kgf/cm}^2$

4. 表面ベック平滑度: JIS-P-8119に規定される条件で20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

5. 表面粗さ: JIS-B-0601に規定された表面粗さが、基準長さ2.5mm当たり最大高さは10 μm 以下であることが好ましい

6. 不透明度: JIS-P-8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85~98%が好ましい

7. 白さ: JIS-Z-8729で規定されるL*、a*、b*がL*=80~95、a*=-3~+5、b*=-6~+2であることが好ましい。

【0094】8. 表面光沢度: JIS-Z-8741に規定される60度鏡面光沢度が10~95%であることが好ましい

9. クラーク剛直度: 記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50~300 $\text{cm}^2/100$ である支持体が好ましい

10. 中紙の含水率: 中紙に対して通常2~10重量%、好ましくは2~6重量%。

【0095】本発明の記録用紙の空隙層および下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0096】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0097】本発明の1実施態様では上記方法により支持体上に塗布した後に、膜面はいったん20℃以下に冷却することが好ましい。これにより塗布液の粘度が増粘して塗膜に強固な3次元構造が形成されてよりひび割れしにくい膜になる。

【0098】この3次元構造は、ポリビニルアルコール、無機微粒子、ホウ酸塩およびカチオン性ポリマーが

複雑に絡み合ってもたらされているものと推定される。

【0099】この冷却は通常は20℃以下の雰囲気中を通過させることで行うが、好ましくは15℃以下、特に好ましくは10℃以下の雰囲気中を通過させることで行うことが出来る。この温度に保持する時間は、塗布する塗布液の温度や湿潤膜厚、支持体の厚み等により変化するが、通常の塗布液温度(35~50℃)であれば通常5~100秒、好ましくは10~50秒の範囲である。

【0100】冷却後は好ましくは20~70℃の風を吹き付けて乾燥されるのが好ましい。この場合、冷却ゾーンから直ぐに高温乾燥するといったん形成された3次元構造が破壊されてひび割れが起きやすくなるために、冷却後の乾燥温度は通常50℃以下にするのが良い。

【0101】乾燥する際の風の湿度は通常10~50%の範囲であるが、完全に乾燥した後では、30~70%の相対湿度で一定時間(例えば20~180秒間)超湿するのが好ましい。

【0102】本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が好ましく用いられる。

【0103】水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤を有する記録液体である。着色剤としてはインクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料あるいは水分散性顔料が使用できる。

【0104】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類;アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類;ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類;エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

【0105】これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0106】その他の水性インクの添加剤としては、例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、

表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0107】水性インク液は記録用紙に対する濡れ性が良好にするために、20℃において、通常25～60 dyn/cm、好ましくは30～50 dyn/cmの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。

【0108】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。尚、実施例中で「%」は特に断りのない限り絶乾重量%を示す。

【0109】ひび割れ評価：塗布面の10cm四方当たりのひび割れ点数を目視でカウントした。

【0110】〈実施例1〉

「シリカ分散液A1の作製」一次粒子の平均粒径が約0.007μmの気相法シリカ（日本アエロジル工業株式会社製：A300）125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpH2.5に調整した620Lの純水中に室温で吸引分散した後、全量を694Lに純水で仕上げた。この分散液を希釈してシリカ分散液a1の電子顕微鏡写真を撮影したところほとんどの粒子が0.01μm以下のサイズであり、pH2.5であっ

た。

【0111】このシリカ分散液a1を450Lを、カチオン性ポリマーP-9を16重量%、n-プロパノール5重量%、及びエタノールを2重量%含有する水溶液C1（pH=2.7、サンノブコ株式会社製消泡剤SN381を2g含有）110Lに、25～30℃の温度範囲で攪拌しながら添加した。次に、ほう酸3重量%水溶液とほう砂3重量%水溶液を1：1で混合したもののD液（pH7.3）42Lを、前記シリカ分散液a1と水溶液C1の混合物に、攪拌しながら徐々に添加した。

【0112】次いで、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーを使用して500kg/cm²の圧力で分散し、純水で全量630Lに仕上げ、これをアドバンテック東洋株式会社製TCP-30タイプのフィルタ（濾過精度30μm）を用いて濾過し、ほぼ透明なシリカ分散液A1を得た。このときpH4.2であった。

【0113】「記録用紙A1作製用塗布液の調製」上記シリカ分散液A1を使用して4層構成の空隙層を有するインクジェット記録用紙を作製するために、下記4種類の塗布液を調整した（値はいずれも塗布液1L当たりの量で示した。また、各々記載した順に添加していった）。

【0114】

第1層用塗布液：

シリカ分散液A1	580ml
ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製PVA235）5%水溶液	250ml
蛍光増白剤分散液（下記に記載）	30ml
ラテックス分散液（昭和高分子工業株式会社製AE803）	20ml
退色防止剤-1の5%水溶液（下記に記載）	20ml
エタノール	8.5ml
純水（全量を1000mlに仕上げる）	

第2層用塗布液：

シリカ分散液A1	620ml
ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製PVA235）5%水溶液	270ml
蛍光増白剤分散液（下記に記載）	30ml
退色防止剤-1の5%水溶液（下記に記載）	20ml
エタノール	3.5ml
純水（全量を1000mlに仕上げる）	

第3層用塗布液：

シリカ分散液A1	630ml
ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製PVA203）10%水溶液	5ml
ポリビニルアルコール（クラレ株式会社製PVA235）5%水溶液	280ml

蛍光増白剤分散液 (下記に記載)	10 ml
退色防止剤-1の5%水溶液 (下記に記載)	20 ml
エタノール	10 ml
純水 (全量を1000 mlに仕上げる)	
第4層 (最上層) 用塗布液:	
シリカ分散液A1	570 ml
ポリビニルアルコール (クラレ株式会社製PVA203) 10%水溶液	5 ml
ポリビニルアルコール (クラレ株式会社製PVA235) 5%水溶液	230 ml
サポニン水溶液 (20%)	20 ml
シリコンエマルジョン (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製BY-22-839)	45 ml
退色防止剤-1の5%水溶液 (下記に記載)	20 ml
エタノール	11 ml
メチルメタクリル酸系ラテックス (総研科学株式会社製: MX-1000)	43 ml
純水 (全量を1000 mlに仕上げる)	

「第1、2及び3層用塗布液に用いる蛍光増白剤分散液の作製」チバガイギー株式会社製の油性蛍光増白剤 (UVITEX-OB) 600 gとジイソデシルフタレート12 kgを酢酸エチル25 Lに加熱溶解した液を、3%酸処理ゼラチン水溶液100 L (サポニンを4 kg、カチオン性ポリマーP-9を2 kg含有) 中に添加し、高圧ホモジナイザーで乳化分散して全量を純水で140 Lに仕上げた。

【0115】「第1、2、3及び4層用塗布液に用いる退色防止剤-1の5%水溶液の作製」N、N-ジスルホエチルヒドロキシルアミン-2ナトリウム塩5 gをカチオン性ポリマー (P-9) を3 g含有する90 mlの水に溶解し全量を100 mlに仕上げる。

【0116】「記録用紙A1の作製」両面をポリエチレンで被覆した紙支持体 (厚みが220 µmでインク受容層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して13重量%のアナターゼ型酸化チタンを含有する。空隙層を塗布する表面側にコロナ放電処理後、300 mg/m²のゼラチンを下引層を有する。裏面側はコロナ放電済み) 上に、記録用紙A1作製用塗布液を用いて第1層 (湿潤膜厚55 µm)、第2層 (湿潤膜厚55 µm)、第3層 (湿潤膜厚55 µm)、第4層 (湿潤膜厚35 µm) の順になるように、それぞれの塗布液を40℃で4層式スライドホッパーで4層同時塗布した。

【0117】塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒間冷却した後、25℃の風 (相対湿度15%) で60秒間、45℃の風 (相対湿度が25%) で60秒間、50℃の風 (相対湿度が25%) で60秒間順次乾燥し、20~25℃、相対湿度が40~60%の雰囲気下で2分間調湿して試料を巻き取って記録用紙A1を作製

した。

【0118】「シリカ分散液A2~A10の作製及び記録用紙A2~A10の作製」「シリカ分散液A1の作製」方法において、硝酸でpH2.5に調整したところを、硝酸を用いて表1に記載したpHになるように調整した以外はシリカ分散液a1の作製と同じにしてシリカ分散液a1~a2を作製した。尚、これらを用いて作製したシリカ分散液A2~A10はいずれもpH4.2になるように調整した。

【0119】また、「記録用紙A1作製用塗布液の調製」において、シリカ分散液A1の替わりにシリカ分散液A2~A10を用いた以外は記録用紙A1作製用塗布液の調製と同じにして記録用紙A2~A10作製用塗布液を調製した。

【0120】「記録用紙A2~A10の作製」「記録用紙A1の作製」方法においては記録用紙A1作製用塗布液の替わりに記録用紙A2~A10作製用塗布液を用いた以外は記録用紙A1の作製と同じにして記録用紙A2~A10を作製した。

【0121】「シリカ分散液A11の作製」「シリカ分散液A1の作製」におけるシリカ分散液a1でpH2.5に調整したところをpH0.8に調整した以外はシリカ分散液a1の作製と同じにしてシリカ分散液a11を作製しようとしたところ、増粘して分散状態を呈さず、分散液を作製できなく、結果、記録用紙も作製できなかった。

【0122】得られた各記録用紙についてひび割れを評価し表1のような結果を得た。

【0123】

【表1】

分散液	pH	ひび割れ点数 (個)	記録用紙
シリカ分散液 a 1	2. 5	1	A 1
シリカ分散液 a 2	2. 8	1	A 2
シリカ分散液 a 3	3. 0	2	A 3
シリカ分散液 a 4	2. 0	4	A 4
シリカ分散液 a 5	1. 5	8	A 5
シリカ分散液 a 6	1. 0	14	A 6
シリカ分散液 a 7	3. 5	3	A 7
シリカ分散液 a 8	4. 0	8	A 8
シリカ分散液 a 9	4. 5	15	A 9
シリカ分散液 a 10	5. 0	>1000	A 10
シリカ分散液 a 11	0. 8	—	—

【0124】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明によるインクジェット記録用紙用塗布液の作製方法及びインクジ

ェット記録用紙は、高シリカ付量の皮膜を薄い湿润膜厚で塗布することが可能で、かつ作製した記録用紙の皮膜のひび割れが改善され、優れた効果を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC06

2H086 BA32 BA33

4D075 CA35 DA04 DB18 DC27 EA02

EA06 EC03

4F100 AA20A AA20H AA20K AT00B

BA02 BA10A BA10B CC00A

EH462 EJ862 GB90 JD14A

JL00 JM01A

4L055 AG18 AG64 AG94 AG97 AJ04

BE09 EA31 FA13 FA22 GA09